

令和元年6月5日現在

機関番号：33910

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04500

研究課題名(和文) Zn-IV-N<sub>2</sub>窒化物の薄膜・バルク合成と機能探索：太陽エネルギー活用への展開研究課題名(英文) Thin Film and Bulk Syntheses of Zn-IV-N<sub>2</sub> Nitrides

研究代表者

山田 直臣 (YAMADA, Naomi)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：50398575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：疑似III族窒化物であるZn-IV-N<sub>2</sub>の薄膜・バルク合成と物性調査を行った。特に不明な点が多いZnSnN<sub>2</sub>を中心に研究した。高圧下での複分解反応を利用して、初めてZnSnN<sub>2</sub>粉体を得ることに成功し、ウルツ鉱型構造をとることも明らかにした。さらに、ZnSnN<sub>2</sub>をエピタキシャル成長させて、バンドギャップと伝導帯有効質量を明らかにした。また、Mg添加によるバンドギャップ制御の可能性についても見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

疑似III族窒化物であるZn-IV-N<sub>2</sub>は、現行のIII族窒化物の安価な代替材料として検討されていたが、結晶構造やバンドギャップ、電子の有効質量などが不明な点が多かった。そのため、デバイス応用を考える段階に至っていなかった。本研究では、Zn-IV-N<sub>2</sub>の中で、全くと言ってよいほど研究されてこなかったZnSnN<sub>2</sub>の固有物性の一端を明らかにできた。本研究によって、Zn-IV-N<sub>2</sub>系ならびにそれらの混晶のデバイス応用へ向けた基礎的な知見が得られたものと思われる。

研究成果の概要(英文)：We made efforts to synthesize a novel pseudo III-nitrides, Zn-IV-N<sub>2</sub> (IV = Sn and Ge) in the forms of thin films and bulk. In particular, we focused on ZnSnN<sub>2</sub> that have hardly been investigated from the experimental point of views. We succeeded the synthesis of ZnSnN<sub>2</sub> in the powder form for the first time, employing metathesis reaction under high pressure. Using the powder samples, the crystal structure was revealed to be wurtzite-type structure. Furthermore, taking advantage of this finding, epitaxial films were grown on the (111) plane of YSZ to investigate its intrinsic properties. From the analysis of the optical properties, the bandgap and conduction-band effective mass were derived to be  $E_g = 1.0$  eV and  $m_{c^*} = 0.37m_0$  ( $m_0$  denotes the free electron mass). Moreover, we found that substitution of Zn by Mg can increase the bandgap. Optimizing Mg concentration may lead to  $E_g = 1.4$  eV that is the ideal value for photovoltaic absorber.

研究分野：固体化学

キーワード：窒化物半導体 疑似III族窒化物 太陽電池 バンドギャップ 有効質量

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

III 族窒化物は発光デバイス等の半導体材料として確固たる地位を築いている。しかし、III 族窒化物の研究は(In<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N 系に限られており、バリエーションの拡張に注意が払われてこなかった。バリエーションの拡張は、新しい応用を切り拓くことに繋がる。

多元化の観点から、III 族窒化物の拡張を目的とし、III 族元素を II 族の Zn と IV 族元素で周期的に置換した Zn-IV-N<sub>2</sub> (IV=Si, Ge, Sn) 系の研究がごく最近始まった。

しかし、本系は理論的な研究が先行しており、実験研究の進展は小さい。これは、ZnSnN<sub>2</sub> のバルク合成ができていないことに起因する。ZnSnN<sub>2</sub> の構造・物性が不明なうえ、ZnSnN<sub>2</sub> が存在しないので Zn(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)N<sub>2</sub> 固溶体も合成不能で、物性制御することができないからである。薄膜合成を試みた例もあるが（上記 Lahourcade ら）、結晶性が悪く構造の同定が困難で組成も不明であり、ZnSnN<sub>2</sub> を合成できたと言い難かった。

### 2. 研究の目的

上述した状況の下、申請者らは ZnSnN<sub>2</sub> のバルク合成に取り組んできた。その結果、ZnF<sub>2</sub>, SnF<sub>4</sub>, NaN<sub>3</sub> を、高圧下（5 万 5 千気圧：ダイヤモンドの量産に使用されている実用的な圧力）で複分解反応させることで ZnSnN<sub>2</sub> 粉体の合成が可能である感触をつかみつつあった。本研究では、これまで構造と物性が全く不明であった ZnSnN<sub>2</sub> のバルク・薄膜合成と主要な物性（バンドギャップ、電気伝導度、有効質量等）を明らかにし、疑似 III 族窒化物半導体である Zn-IV-N<sub>2</sub> 系の太陽光エネルギー有効活用を目指すための基礎的な知見を収集することを主な目的とした。

### 3. 研究の方法

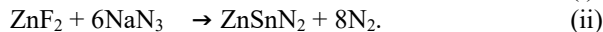
粉体試料については高圧下における複分解反応を用いて合成条件を探索した。圧力-温度の相図を作成し、合成可能領域を決定した。X 線回折（XRD）とシミュレーションとを組み合わせ、構造を明らかにした。さらに、以下の薄膜の物性解析用の参照データとするために、電気抵抗測定、ゼーベック効果測定、拡散反射法によるバンドギャップの決定を行った。

薄膜の合成に関しては、超高真空多元スパッタ装置を新規に構築した。化合物の固有物性を明らかにするために、結晶性の良好なエピタキシャル薄膜を成長させた。これらエピタキシャル薄膜を用いて、電気伝導性、バンドギャップ、有効質量等の基礎物性を明らかにした。また、ZnSnN<sub>2</sub> のバンドギャップは計算で予測されていた値よりも小さいことがわかったので、異種元素添加によるバンドギャップチューニングも試みた。

### 4. 研究成果

#### (1). 粉体合成と構造解析

ZnF<sub>2</sub>, SnF<sub>4</sub> と窒素源である Li<sub>3</sub>N あるいは NaN<sub>3</sub> を高圧下で複分解反応させることによって ZnSnN<sub>2</sub> が合成できることがわかった。以下に示す (i), (ii) のいずれの反応でも合成可能である。Li<sub>3</sub>N を窒素源として用いた場合は [(i) 式]、反応による発熱を抑制するために LiF を原料に添加するので、反応後に複生成物である LiF ができてしまう。そのため、合成後に除去する必要がある。一方、(ii) 式の反応では副生成物は生成されないため、そのような煩雑な処理が不要である特徴を有する。



様々な圧力 (P) と温度 (T) で合成を行い、合成可能な P-T 領域を調べた。上記 (ii) の反応の P-T ダイアグラムを図 1 に示す。この図を見るとわかる通り、5.5 GPa 以上の圧力下、800°C で複分解反応を行うと目的である ZnSnN<sub>2</sub> が合成できることがわかった。これまでに本化合物の合成は報告されておらず、世界初の成果である。Zn/(Sn+Zn)比は原料の仕込み組成からずれることが判明したが、合成条件との相関がみられなかった。合成可能領域の分解温度を常圧まで直線的に外挿すると、常圧下の分解温度が 350°C であることが推定される。窒素源の異なる反応 (i) においてもほぼ同様の結果が得られた。

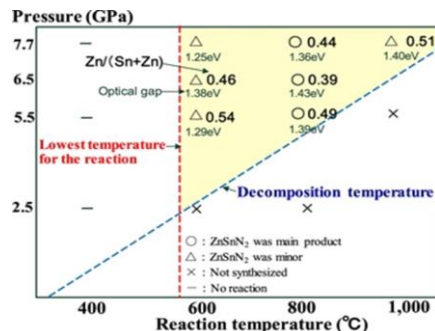


図 1 合成反応(2)の場合の P-T ダイアグラム

このようにして合成できた粉体試料の XRD 測定を行い、構造を決定した。第一原理計算によって、 $\text{ZnSnN}_2$  は 2 種類の結晶構造をとり得ることが示唆されていた。図 2 に示す通り、1 つが  $\beta\text{-NaFeO}_2$  型構造 (以下、オーダー相) で、もう 1 つがウルツ鉱型構造である (この構造においては、Zn と Sn がランダムにカチオンサイトを占有するので、ディスオーダー相と呼ぶ)。図 3 の様に、実験結果とシミュレーション結果を比較することにより、本研究の合成方法で得られた  $\text{ZnSnN}_2$  はディスオーダー相であることがわかった。なお、オーダー相を得るために、様々な合成条件・ルートを試みたが、オーダー相が得られることはなかった。

以上の成果は、*Cryst. Res. Technol.* 誌と *Jpn. J. Appl. Phys.* 誌に掲載することができている。

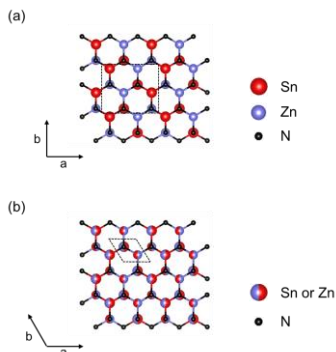


図 2  $\text{ZnSnN}_2$  の 2 種類の相の原子配列。  
(a): オーダー相, (b): ディスオーダー相。

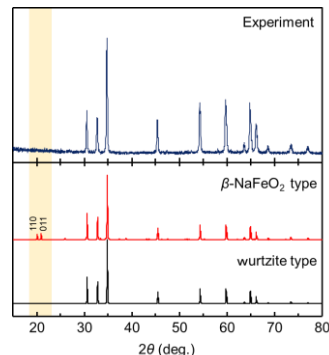


図 3  $\text{ZnSnN}_2$  粉体試料の XRD パターン。  
一番上が実験パターン。下の 2 つはシミュレーションの結果。

## (2) 薄膜合成と物性解析

### ①: 薄膜の成長

Zn ターゲットと Sn ターゲットの同時放電による反応性スパッタ法によって、イットリア安定化ジルコニア YSZ (111) 上に  $\text{ZnSnN}_2$  薄膜をエピタキシャル成長させた。図 4 に示す通り、ある狭い領域でのみエピタキシャル薄膜が得られる。具体的には、成長温度は  $300^\circ\text{C}$  が最も適しており、窒素分圧ができるだけ高い方が好ましいということがわかった。図 5 は YSZ 基板と  $\text{ZnSnN}_2$  薄膜のエピタキシャル関係を調べるために測定した XRD パターンである。これらの測定から、エピタキシャル関係は out-of-plane で  $\text{ZnSnN}_2(0001) \parallel \text{YSZ}(111)$ , in-plane で  $\text{ZnSnN}_2(11-20) \parallel \text{YSZ}(110)$  であることがわかった。

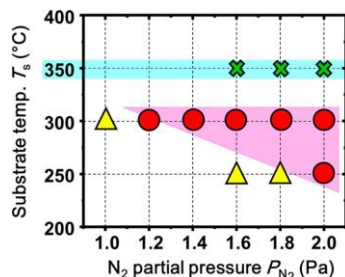


図 4  $\text{ZnSnN}_2$  エピタキシャル薄膜の成長領域。○と△は、それぞれエピ膜と多結晶膜が得られたことを示し、×は薄膜が成長しなかったことを示す。

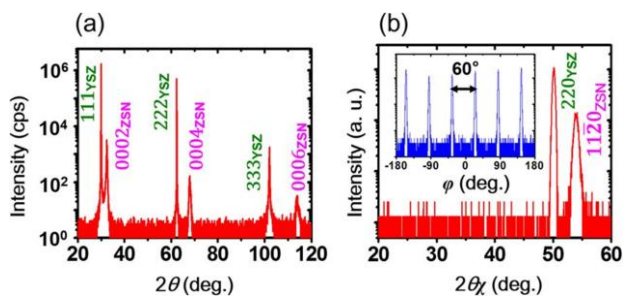


図 5  $\text{ZnSnN}_2$  エピタキシャル薄膜の XRD パターン: (a) out-of-plane, (b) in-plane 測定。(b)中の挿入は  $\phi$  スキャン測定の結果。これらより、 $\text{ZnSnN}_2(0001) \parallel \text{YSZ}(111)$ 、 $\text{ZnSnN}_2(11-20) \parallel \text{YSZ}(110)$  でエピ成長したことがわかる。

### ②: 電気伝導性の調査

どのような条件・組成でエピタキシャル成長させても、すべてのサンプルが n 型伝導を示した。p 型になると予測した組成  $\text{Zn}/(\text{Sn}+\text{Zn}) \approx 0.55$  ですら、n 型伝導を示した。薄膜の組成分析を行うと、多量の酸素が混入していた。スパッタチャンパー中の残留水蒸気に由来しているものと思われる。不純物酸素は格子中の窒素と置換してドナーとして振舞うと思われる。事実、伝導電子濃度 ( $n_c$ ) は酸素濃度にほぼ比例していた。 $\text{Zn}/(\text{Sn}+\text{Zn}) > 0.5$  の組成でも p 型化しない理由は、酸素ドーピングによって大量の伝導電子が生成するためであるということがわかった。

$\text{ZnSnN}_2$  の電気伝導性を制御するには酸素のコンタミを極力防ぐ必要がある。酸素のコンタミ対策が今後の課題であろう。

### ③: バンドギャップ

図 6 に  $n_c$  に対して  $E_g$  をプロットした図を示す。 $E_g$  は  $n_c^{2/3}$  に比例して大きくなっており、これは  $n_c$  の増大により伝導帯の底が電子で満たされることに起因する Burstein-Moss (BM) 効果によ

るものである。直線を  $y$  軸まで外挿することで、真の  $E_g$  を知ることができる。この図から、 $\text{ZnSnN}_2$  の真の  $E_g$  は  $1.0 \text{ eV}$  であることがわかった

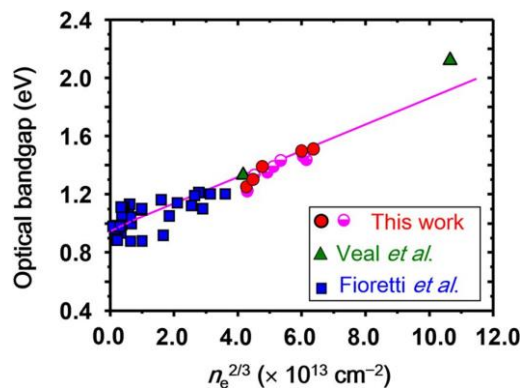


図6 伝導電子濃度の2/3乗 ( $n_e^{2/3}$ ) に対して  $\text{ZnSnN}_2$  薄膜の光学的バンドギャップをプロットした図。我々の研究結果に加え、文献値もプロットしてある。△: Veal et al., *Adv. Energy Mater.* **5**, 1501462 (2015), □: Fioretti et al., *J. Mater. Chem. C* **3**, 11017 (2015)。

#### ④: 伝導帯有効質量

上で述べてきたように、我々の  $\text{ZnSnN}_2$  薄膜は高い伝導電子濃度 ( $n_e$ ) を有しているため、近赤外線領域の透過・反射スペクトルに自由電子吸収 (FCA) が表れる (図7)。自由電子吸収は Drude の誘電関数 ( $\epsilon_D$ ) でよく記述できることが知られており、理論の中に  $m_c^*$  を含んでいる。そこで、 $\epsilon_D$  から透過・反射スペクトルを計算し、 $m_c^*$  をフィッティングパラメータとして実験で得られたスペクトルにフィッティングさせた。フィッティング解析で得られた  $m_c^*$  をキャリア濃度に対してプロットしたものが図8である。この図から、伝導電子濃度  $n_e$  によらず、 $\text{ZnSnN}_2$  の  $m_c^*$  は  $0.37m_0$  ( $m_0$  は真空中の電子の質量) であることを明らかにできた。理論計算では、 $m_c^* = 0.12m_0$  と小さい値が予測されていたが、計算値は有効質量を過小評価していることが明らかになった。

以上、本研究によって、真の  $E_g$  に加えて重要な電子物性パラメータである  $m_c^*$  も求め、本化合物の固有物性の一端を明らかにすることができた。

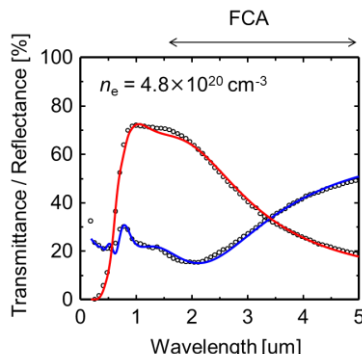


図7  $\text{ZnSnN}_2$  エピ膜の透過・反射スペクトル。図中のプロット点は実験スペクトル、実線は理論スペクトル。

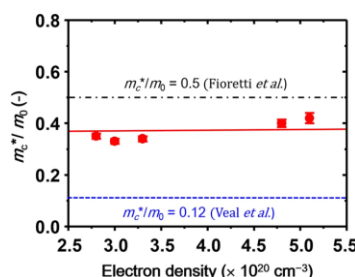


図8 フィッティング解析から得られた  $m_c^*/m_0$  を伝導電子濃度 ( $n_e$ ) に対してプロットした図。

#### ⑤: 電子輸送機構

イオン化不純物と中性不純物が共存していると仮定し、移動度を理論計算した。イオン化不純物散乱については Brooks-Herring のモデル、中性不純物散乱については Mayer らのモデルを用いた。図9を見るとわかる通り、イオン化不純物散乱による移動度 ( $\mu_I$ ) と中性不純物による移動度 ( $\mu_N$ ) をマティーゼンの法則で重ね合わせた理論移動度 [ $\mu_{\text{Total}} = (1/\mu_I + 1/\mu_N)^{-1}$ ] が実験値とよく一致することがわかった。

以上から、 $\text{ZnSnN}_2$  で高い移動度が得られない原因は、イオン化不純物散乱中心に加えて中性不純物散乱中心が存在しているためであることが明らかにできた。しかしながら、中性不純物散乱中心として振舞っている欠陥の化学的正体については明らかにできていない。中性不純物の化学状態を解明し、その密度を低減することが高移動度化に向けた今後の改題であろう。なお、(2) の研究成果の一部は、すでに *Scientific Reports* 誌に掲載することができている。



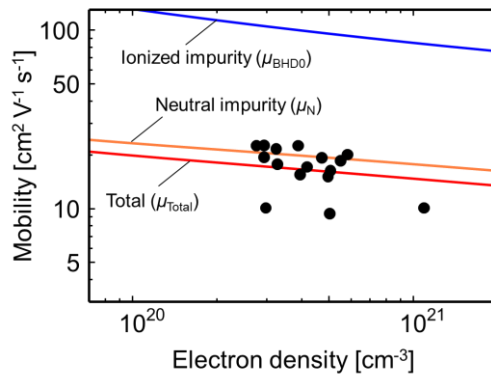


図9 移動度のキャリア濃度依存性. 図中の曲線は、イオン化不純物散乱による移動度 ( $\mu_i$ ), 中性不純物散乱による移動度 ( $\mu_n$ ), それらを加え合わせたもの ( $\mu_{Total}$ ) の理論値である.

### (3) バンドギャップチューニングの可能性探索

(2) の③で明らかにしたように、 $ZnSnN_2$  の真の  $E_g$  は  $1.0\text{ eV}$  であり、理論的予測 ( $E_g = 1.4\text{ eV}$ ) よりも小さいことがわかった. 本材料を太陽電池の光吸収層に用いるためには、 $E_g$  を  $1.4\text{ eV}$  程度まで大きくすることが望ましい. 我々は、 $ZnSnN_2$  へ異種元素を添加して  $E_g$  を拡大することを考えた. 異種元素の候補として  $Mg$  を取り上げた. その理由は、理論計算によって  $MgSnN_2$  が  $E_g > 3\text{ eV}$  のワイドギャップ半導体であると予測されているからである [Punya et al., *Phys. Rev. B* **94**, 125201 (2016)].

上述の理由から、 $Zn$  を  $Mg$  で部分的に置換すれば、 $E_g$  の拡大が予想される. しかし、 $Mg$  を  $ZnSnN_2$  へ添加する場合、 $Zn$  サイトのみならず  $Sn$  サイトも置換する可能性が捨てきれず、結果の解釈が複雑になる恐れがある. そこで、解釈をシンプルにするために、 $Sn$  を含まない  $Zn_3N_2$  をモデルとしてとりあげ、 $Zn$  の  $Mg$  置換が  $E_g$  を拡大しうるか否かを調査した.

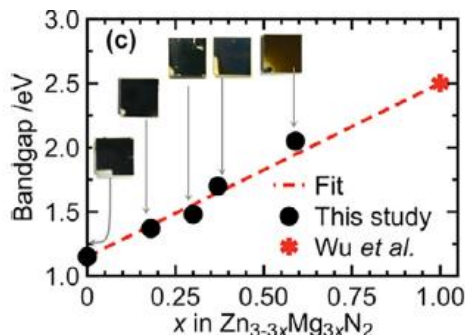


図10  $Zn_{3-3x}Mg_{3x}N_2$  薄膜の  $Mg$  添加量 ( $x$ ) とバンドギャップ ( $E_g$ ) の関係.

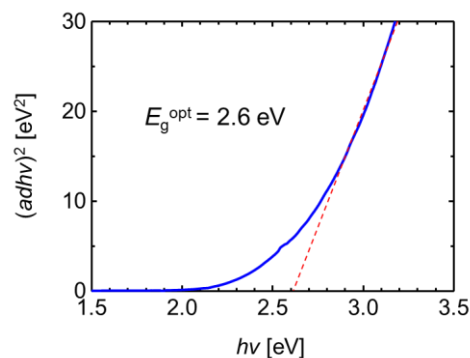


図11  $Mg$  添加  $ZnSnN_2$  薄膜についての Tauc プロット. この図から  $E_g = 2.6\text{ eV}$  であると決定できる.

$Zn_{3-3x}Mg_{3x}N_2$  薄膜は、 $ZnSnN_2$  エピタキシャル薄膜と同様に、本研究で構築した超高真空スパッタ装置でエピタキシャル成長させた. 基板には  $YSZ(100)$  基板を用いた. 光吸収を測定し、 $E_g$  を調査した. 図10を見るとわかる通り、 $Mg$  置換量の増大によって、 $E_g$  が直線的に広がっていくことがわかった. 予想通り、 $Zn$  ベースの窒化物において、 $Zn$  の一部を  $Mg$  で置換することで  $E_g$  を大きくすることが可能であることがわかった. 次に  $ZnSnN_2$  への  $Mg$  添加を試みた.  $Mg$  を  $Zn$  に対して  $50\text{ at\%}$  程度添加した結果、 $E_g$  が  $2.6\text{ eV}$  程度まで広がることがわかった (図11). 以上から、 $ZnSnN_2$  のバンドギャップエンジニアリングには  $Mg$  添加が有効であることがわかった. この研究成果の一部は、*Materials Letters* 誌に掲載できた. しかし、 $ZnSnN_2$  において添加した  $Mg$  が  $Zn$  に置換したこと、ならびに最適な  $Mg$  添加量 ( $E_g = 1.4\text{ eV}$  になる添加量) を研究期間内に明らかにすることはできていない. 今後は、本研究を継続し、これらを明らかにすることに取り組む予定である.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) F. Kawamura, N. Yamada, X. Cao, M. Imai, T. Taniguchi, The bandgap of  $ZnSnN_2$  with a disordered-wurtzite structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SC1034 (2019). DOI: 10.7567/1347-4065/ab0ace. <査読あり>

り >

- (2) P. Wu, X. Cao, T. Tiedje, and N. Yamada, Bandgap tunable  $Zn_{1-3x}Mg_{3x}N_2$  alloy for earth-abundant solar absorber. *Mater. Lett.* **236**, 649-652 (2018). DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.024. < 査読あり >
- (3) X. Cao, F. Kawamura, Y. Ninomiya, T. Taniguchi, N. Yamada, Conduction-Band Effective Mass and Bandgap of  $ZnSnN_2$  Earth-Abundant Solar Absorber. *Sci. Rep.* **7**, 14987 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-14850-7. < 査読あり >
- (4) F. Kawamura, N. Yamada, M. Imai, T. Taniguchi, Synthesis of  $ZnSnN_2$  Crystals via a High-pressure Metathesis Reaction. *Cryst. Res. Technol.* **51**, 220-224 (2016). DOI:10.1002/crat.201500258. < 査読あり >

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 山田直臣, 新規 II-IV- $N_2$  窒化物半導体結晶の成長および応用の可能性. (独) 日本学術振興会 結晶成長の科学と技術 第 161 委員会 第 108 回研究会「2025 年結晶産業の未来 ~新規材料素材編~」(2018 年)
- (2) F. Kawamura, X. Cao, N. Yamada, T. Taniguchi. Synthesis of  $ZnSnN_2$  crystal via metathesis reaction under high-pressure and an evaluation of properties of  $ZnSnN_2$ . International Workshop on Nitride Semiconductors (2018 年)
- (3) X. Cao, P. Wu, K. Matsuura, T. Tiedje, N. Yamada, Bandgap tunable  $Zn_3N_2$ - $Mg_3N_2$  alloys for photovoltaic absorber. 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018 年).
- (4) 曹 祥, 川村 史朗, 谷口 尚, 山田 直臣: 擬似 III-V 族窒化物  $ZnSnN_2$  薄膜の電子輸送機構. 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018 年).
- (5) X. Cao, F. Kawamura, T. Taniguchi, N. Yamada, Effective mass and bandgap of  $ZnSnN_2$  earth-abundant solar absorber. 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017 年).
- (6) F. Kawamura, N. Yamada, M. Imai, T. Taniguchi, High-pressure synthesis and properties on pseudo-III-V nitride of  $ZnSnN_2$  crystals. 9th International Symposium on Nitrides (2017 年).
- (7) 川村史朗, 山田直臣, 谷口尚, 高圧下複分解反応による  $ZnSnN_2$  半導体結晶合成. 第 57 回高圧討論会 (2016 年).
- (8) X. Cao, Y. Sugiyama, F. Kawamura, Y. Ninomiya, T. Taniguchi, and N. Yamada, Cu-doping into  $ZnSnN_2$  film: Structural, Electrical and Optical Properties. 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016 年).

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名: 川村 史朗

ローマ字氏名: (KAWAMURA, Fumio)

所属研究機関名: 国立研究開発法人物質・材料研究機構

部局名: 機能性材料研究拠点

職名: 主任研究員

研究者番号 (8 桁): 80448092

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 曹 祥

ローマ字氏名: (CAO, Xiang)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。